

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
 INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
 PARIS

(11) N° de publication :
 (A n'utiliser que pour
 le classement et les
 commandes de reproduction).

2.193.052

(21) N° d'enregistrement national :

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
 les demandes de copies officielles et toutes
 autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

73.26146

CO 8418/66 P2 B4

DEMANDE
 DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

-100 Mo 84-105:02

(22) Date de dépôt 17 juillet 1973, à 15 h 25 mn.
 (41) Date de la mise à la disposition du
 public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 7 du 15-2-1974.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) C 08 g 33/00; C 08 g 22/00.

(71) Déposant : Société dite : THE UPJOHN COMPANY, résidant aux États-Unis d'Amérique.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.

(54) Nouvelle mousse de polyisocyanurate à peau solidaire.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 18 juillet 1972, n. 272.784 aux noms de Robin L. Grieve, Adnan A.R. Sayigh et Harold E. Reymore, Jr.*

100 Mo 84-104:00F
 100 Mo 84-104:00H
 100 Mo 84-104:00K
 100 Mo 84-104:00L

La présente invention concerne de nouvelles matières polymères, et elle concerne plus particulièrement des matières polymères rigides ayant une partie centrale ou âme cellulaire et une couche de surface externe non cellulaire faisant corps avec la partie centrale, la matière polymère étant une composition chimique uniforme dans laquelle le motif récurrent principal est un fragment isocyanurate.

Des articles en mousse de polyisocyanurate rigide comportant une peau faisant corps avec l'article ou solidaire de l'article ont été décrits antérieurement. Voir, par exemple, le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 644 168. Comme décrit dans cette référence, des mousses de polyisocyanurate ayant une peau solidaire ont d'excellentes propriétés physiques qui en font d'utiles matériaux de construction dans un large domaine d'applications. Par exemple, leur grande résistance à la traction, à la compression et pour le maintien d'une vis en font d'utiles éléments de structure, permettant de remplacer le bois et les métaux sur des automobiles, dans du mobilier, en construction, dans la marine, dans des appareils domestiques et dans des constructions analogues. Les mousses de polyisocyanurate rigide à peau solidaire se caractérisent également par leur degré élevé de stabilité thermique en comparaison, par exemple, des mousses de polyuréthane. Cette propriété a rendu les polyisocyanurates à peau solidaire particulièrement intéressants pour des applications où une exposition à une flamme ou à des conditions thermiques inhabituelles est à envisager.

Les nouvelles mousses de la présente invention possèdent la quasi-totalité des propriétés qui ont rendu intéressants les polyisocyanurates à peau solidaire antérieurement connus. Par exemple, la stabilité thermique de la couche constituant la peau est comparable à la stabilité observée dans les peaux des mousses antérieurement connues de polyisocyanurates à peau solidaire. Cela est particulièrement important puisque les couches constituant la peau se détériorent généralement à des températures plus basses que la partie centrale de la mousse, et qu'elles régissent donc l'utilité des mousses à peau solidaire dans des environne-

ments où risque de régner une température élevée. En outre, les mousses de la présente invention font preuve d'une résistance nettement améliorée à l'impact par comparaison avec les mousses de polyisocyanurate rigide à peau solidaire que l'on connaît auparavant. Cette découverte est particulièrement surprise-
5 nante du fait que l'on obtient en partie les mousses améliorées en incorporant des proportions importantes de polyéther-polyols à masse moléculaire élevée dans le mélange réactionnel générateur de la mousse. Une expérimentation étroitement apparentée 10 avait antérieurement montré qu'un tel stade nuit à la stabilité thermique de l'article polymère obtenu.

L'invention comprend un article polymère rigide amélioré ayant une couche polymère externe microcellulaire faisant corps avec une partie polymère cellulaire centrale formée en même 15 temps; et le motif récurrent principal est un fragment isocyanurate. On prépare cet article en mettant ensemble dans un moule clos, dans des conditions de formation d'une peau solidaire : (A) un polyisocyanate aromatique ; (B) un catalyseur destiné à la trimérisation de ce polyisocyanate ; (C) un polyol ; et (D) 20 un agent polyhalogéné de gonflement (ou porophore). Le perfectionnement consiste à utiliser comme polyol (C) environ 0,1 à environ 0,5 équivalent, par équivalent de polyisocyanate, d'un mélange comprenant (i) environ 5 % à environ 60 % en poids d'un polyol ayant une fonctionnalité comprise entre 2 et 8, 25 inclusivement (c'est-à-dire ayant 2 à 8 groupes fonctionnels) et présentant une masse d'équivalent comprise entre environ 30 et environ 200 ; et (ii) environ 40 % à environ 95 % en poids d'un polyéther-polyol choisi parmi (a) les polyéther-diols ayant une masse d'équivalent comprise entre environ 750 et environ 30 2100 ; (b) les polyéther-triols ayant une masse d'équivalent comprise entre environ 750 et environ 1500 ; et (c) les polyéther-triols ayant une masse d'équivalent comprise entre environ 1500 et environ 2100, au moins 50 % environ des groupes hydroxyle de ces triols étant des groupes hydroxyle primaires.

35 Les expressions "couche polymère microcellulaire externe continue et faisant corps avec l'article", "article à peau

faisant corps avec la partie centrale" et "article à peau solidaire de la partie centrale" servent dans le présent mémoire à décrire la couche externe ou "peau" des articles en mousse selon l'invention. Cette "peau" est hautement caractéristique et 5 distingue les mousses de polyisocyanurate comportant une peau solidaire de la partie centrale. En règle générale, les expressions que l'on utilise ainsi dans le présent mémoire se réfèrent à une couche polymère externe qui fait corps avec une partie cellulaire interne ayant une composition polymère identique. On forme en un seul stade, de façon essentiellement simultanée, à partir du même mélange réactionnel la couche externe et la partie centrale ou âme. Cependant, les propriétés physiques de la peau et de l'âme diffèrent nettement. La peau est une matière polymère pleine, qui comporte de toutes petites cellules encapsulées et qui ne font pas partie d'une gangue cellulaire régulière comme on en voit dans les mousses de polymères ordinaires. La masse volumique de la peau est généralement uniforme et se situe entre environ $0,935 \text{ g/cm}^3$ et $1,120 \text{ g/cm}^3$. La partie cellulaire centrale des mousses de polyisocyanurate à 10 peau solidaire présente en général une structure cellulaire uniforme ayant une masse volumique comprise entre environ $0,08$ et $0,80 \text{ g/cm}^3$. La limite entre la peau et la partie centrale est nettement définie par une variation brusque de la masse volumique.

15

20 En règle générale, la peau ou la couche externe des mousses de polyisocyanurate à peau solidaire présente une épaisseur uniforme dans tout l'article. Cette épaisseur se situe entre environ $0,25 \text{ mm}$ et environ $3,0 \text{ mm}$.

25 Les mousses de la présente invention se caractérisent en particulier par leur résistance nettement améliorée à l'impact. On entend indiquer par là que la couche de peau résistera à une fracture sous des forces d'impact plus rudes que dans le cas des couches de peau des mousses de polyisocyanurate à peau solidaire antérieurement connues. Les mousses de la présente invention 30 sont particulièrement utiles pour constituer des matériaux de structure lorsque des objets solides ou pleins risquent d'être

35

exposés à des chocs ou à des impacts. Par exemple, on peut mouler les nouvelles mousses de l'invention pour former des éléments d'automobiles et d'avions et pour former ainsi des articles résistant à l'impact comme des panneaux de carrosseries, 5 des toitures, des pare-chocs, des cuvettes ou tôles inférieures, des prises d'air, des constituants de grilles, des éléments de la structure de sièges, des porte-bagages, des carters de dispositifs de chauffage, etc. Des carters ou enveloppes pour machines à calculer, des ensembles de tableaux ou panneaux d'instruments, etc., sont également des articles utiles préparés à 10 partir des mousses de l'invention. On peut trouver dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 644 168 précité une liste étendue d'autres applications pour lesquelles les mousses de la présente invention sont utiles.

15 On obtient les articles en mousse améliorée de la présente invention par un perfectionnement au procédé connu de préparation des mousses de polyisocyanurate à peau solidaire rigide.

En règle générale, les procédés connus pour préparer des mousses de polyisocyanurates à peau solidaire consistent à mettre 20 ensemble, dans des conditions particulières de moussage et dans un moule clos, un polyisocyanate organique, un catalyseur pour obtenir la trimérisation de ce polyisocyanate et un agent de gonflement ou porophore de type hydrocarbure polyhalogéné. La préparation des mousses de polyisocyanurates à peau solidaire 25 rigide est entièrement décrite en détail dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 644 168 précité, auquel on pourra se référer. En se référant à ce brevet précité et notamment à la portion du texte anglais commençant à la colonne 6, ligne 16 jusqu'à la colonne 20, ligne 75, on dispose immédiatement de listes étendues de corps à mettre en réaction, de catalyseurs, d'agents de gonflement ou porophores, des conditions nécessaires 30 au moussage, des constituants facultatifs de la mousse, des moules préférés, des températures préférées pour la réaction, des proportions des corps à faire réagir et des renseignements analogues pour préparer les polyisocyanurates à peau solidaire antérieurement connus. Tous ces renseignements sont applicables à 35

la préparation des mousses améliorées de la présente invention, la seule modification consistant en la nature du constituant de type polyol que l'on utilise.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 644 168 précité enseigne l'addition, à titre de constituant facultatif des 5 mélanges réactionnels génératrices de la mousse de polyisocyanurate comportant une peau solidaire, d'une proportion d'au maximum environ 0,3 équivalent d'un polyol pour chaque équivalent de polyisocyanate présent. Les additifs de type polyol 10 sont décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique précité à la colonne 12, ligne 8 jusqu'à la colonne 13, ligne 24, comme étant n'importe lequel des polyols ayant une masse moyenne d'équivalent d'hydroxyle comprise entre environ 30 et environ 1500 et ayant une fonctionnalité comprise entre 2 et 8, c'est- 15 à-dire comportant 2 à 8 groupes hydroxyle par molécule.

On obtient les mousses améliorées à peau solidaire selon la présente invention en utilisant comme constituant de type polyol, dans les mêmes opératoires connus décrits ci-dessus, un mélange particulier de polyols en une quantité comprise entre 20 environ 0,1 équivalent et environ 0,5 équivalent par équivalent de polyisocyanate. De préférence, on utilise le mélange des polyols en une quantité comprise entre environ 0,2 équivalent et environ 0,4 équivalent, et encore mieux entre environ 0,3 et environ 0,4 équivalent, par équivalent de polyisocyanate. Les 25 mousses de polyisocyanurate à peau solidaire, que l'on obtient grâce au procédé perfectionné de la présente invention, possèdent des couches de peaux ayant une résistance nettement améliorée à l'impact et qui conservent cependant la résistance à une détérioration à des températures élevées.

Le mélange des polyols que l'on utilise est un mélange 30 de (a) environ 5 % à environ 60 % (de préférence environ 35 % à environ 50 %) en poids d'un polyol ayant une fonctionnalité de 2 à 8, c'est-à-dire contenant 2 à 8 groupes hydroxyle par molécule, et présentant une masse d'équivalent comprise entre environ 35 30 et environ 200 ; et environ (b) environ 40 % à environ 95 % (de préférence environ 50 % à environ 65 %) en poids d'un

polyéther-polyol ayant une fonctionnalité de 2 à 3 et une masse d'équivalent comprise entre environ 750 et environ 2100, à la condition que, lorsque ces polyéther-polyols sont des triols ayant des masses d'équivalent comprises entre 1500 et environ 5 2100, au moins 50 % des groupes hydroxyle de ces triols soient des groupes hydroxyle primaires.

Encore mieux, le mélange de polyols que l'on a décrit ci-dessus contient des proportions pondérales approximativement égales des deux classes de polyols indiquées.

10 Les deux classes de polyols que l'on utilise dans le mélange décrit ci-dessus sont bien connues. La classe des polyols caractérisée partiellement comme ayant une masse d'équivalent comprise entre 30 et 200 est illustrée par n'importe lequel des polyols ayant une masse appropriée d'équivalent et qui a été 15 décrit comme étant un additif facultatif de type polyol à la colonne 12, ligne 18 jusqu'à la colonne 13, ligne 37 du texte anglais du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 644 168 précité.

Comme classe de polyols de type (a) ci-dessus, ayant la 20 plus faible masse d'équivalent, on préfère des mélanges de polyols ayant une fonctionnalité moyenne de 4 à 6 et présentant une masse moyenne de 1'équivalent comprise entre environ 85 et environ 200, ces mélanges comprenant environ 50 % à environ 95 % en poids de (A) un produit d'addition de type polyol, que l'on 25 obtient en mélangeant dans des conditions d'hydroxyalkylation 2 à 5 moles d'un oxyde d'alkylène, comme l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de 1,2-butylène ou leurs mélanges, et un équivalent d'amine d'un mélange de polyamines, 100 parties de ce mélange de polyamines contenant de 45 à 70 parties de méthylénedianilines, les parties restantes étant des triamines et 30 des polyamines à masse moléculaire supérieure (ce mélange de polyamines ayant été formé par la condensation acide de l'aniline et du formaldéhyde) avec (B) environ 5 % à environ 50 % en poids d'un produit d'addition d'un triol aliphatique et d'un 35 oxyde d'alkylène, ayant une masse d'équivalent comprise entre environ 75 et environ 200. De tels mélanges de polyols sont bien

connus et l'on pourra, par exemple, voir les mélanges de polyols décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 423 344.

Voici des exemples illustrant des polycols de type (b) ci-dessus, que l'on utilise dans les mélanges de polyols servant à préparer les mousses de la présente invention :

(i) des polyéther-diols ayant une masse d'équivalent comprise entre environ 750 et environ 2100, comme les polyéther-glycols que l'on prépare en faisant réagir l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène ou leurs mélanges avec des diols comme l'éthylène-glycol, le 1,2-propylène-glycol, le 1,3-propane-diol, le 1,4-butane-diol, le 2,3-butane-diol, le 1,5-pentanediol, le 1,2-hexanediol, la diéthanolamine, la diisopropanolamine, le résorcinol, le catéchol, le bis(p-hydroxyphényl)méthane, le diéthylène-glycol, le dipropylène-glycol, etc. ;

(ii) des polyéther-triols ayant une masse moléculaire comprise entre environ 750 et environ 2100, comme les polyéther-triols que l'on prépare en faisant réagir l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène, ou leurs mélanges, avec des triols comme le glycérol, le triméthylolméthane, le triméthyloléthane, le triméthylolpropane, le 1,2,3-hexanetriol, le 1,2,6-hexanetriol, le 1,1,1-triméthylolhexane, la triéthanolamine, la tripropanolamine, la triisopropanolamine, etc. On préfère comme polyéther-triols les polyoxyalkylène-triols que l'on prépare par la réaction de l'oxyde d'éthylène, de l'oxyde de propylène, ou de leurs mélanges, avec des triols aliphatisques comme le glycérol et le triméthylolpropane. Des polyéther-triols que l'on préfère tout particulièrement sont les polyoxyalkylène-triols ayant des masses d'équivalent comprises entre environ 1000 et environ 1500.

On préfère tout particulièrement pour former la seconde classe de polyols (b) les polyoxyalkylène-glycols comme les polyoxyéthylène-glycols que l'on prépare par l'addition de l'oxyde d'éthylène à de l'eau, de l'éthylène-glycol ou du diéthylène-glycol ; des polyoxypropylène-glycols que l'on prépare par

2193052

8
l'addition d'oxyde de 1,2-propylène à de l'eau, du propylène-glycol ou du dipropylène-glycol ; des oxyéthylène-oxypropylène-polyglycols mixtes que l'on prépare de façon semblable en utilisant un mélange d'oxydes d'éthylène et d'oxydes de 1,2-propylène. Les polyoxyalkylène-glycols que l'on préfère sont ceux ayant une masse d'équivalent comprise entre environ 1000 et 1600. Les polyoxyalkylène-glycols ayant une masse d'équivalent égale à 1500 environ sont les polyéther-polyols que l'on préfère le plus pour préparer des articles en mousse améliorée selon la présente invention.

10 On peut utiliser n'importe quel polyisocyanate organique pour préparer les mousse de polyisocyanurate à peau solidaire. Les articles formés des polyisocyanates préférés que l'on utilise pour préparer les articles formés des nouvelles mousse selon la présente invention sont cependant des polyisocyanates aromatiques. Des exemples de polyisocyanates de ce genre sont le 2,4-diisocyanate de toluène, le 2,6-diisocyanate de toluène, le méthylène-4,4'-bis(isocyanate de phényle), le méthylène-2,4'-bis(isocyanate de phényle) et leurs mélanges ; des formes modifiées de méthylène-bis(isocyanate de phényle), en particulier des méthylène-bis(isocyanates de phényle) qui ont été traités pour en faire des liquides stables aux températures ambiantes, comme ceux décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 384 653, n° 3 394 164 et n° 3 394 165.

25 Des polyisocyanates que l'on préfère particulièrement pour préparer les mousse de la présente invention sont les isocyanates polymères comme des mélanges de polyméthylène-poly(isocyanate de phényle) contenant environ 35 % à environ 85 % en poids de méthylène-bis(isocyanate de phényle), le reste du mélange étant formé par des polyméthylène-poly(isocyanates de phényle) ayant une fonctionnalité supérieure à 2,0. Ces derniers mélanges sont décrits, par exemple, dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 2 683 730, n° 2 950 263 et n° 3 012 008, et 30 on les obtient par la phosgénéation des mélanges correspondants de polyphényl-polyamines à pont méthylène que l'on obtient à leur tour par la condensation de l'aniline avec le formaldéhyde.

en milieu acide. Parmi les mélanges de polyméthylène-poly(iso-cyanates de phényle) que l'on peut utiliser pour préparer les mousses rigides à peau solidaire ayant des propriétés améliorées, il y a les mélanges qui ont subi un traitement à chaud pour en rendre la viscosité plus convenable à un traitement sur des machines. On effectue de tels traitements thermiques à des températures comprises entre environ 150°C et environ 300°C dans des conditions permettant d'augmenter la viscosité pour la porter à une valeur comprise entre environ 800 et 1500 centipoises (à 25°C).

Les exemples suivants décrivent l'art et la manière de mettre en oeuvre l'invention dans les meilleures conditions actuellement connues de la Demandereesse. Ces exemples ne doivent cependant pas être considérés comme limitatifs. Sauf indication contraire, toutes les proportions données sont des parties en poids. Les diverses données concernant des propriétés ou caractéristiques physiques ont été obtenues comme suit, sauf indication contraire :

Analyse thermique gravimétrique : on effectue l'essai en utilisant un échantillon représentatif pesé (environ 6 à 25 mg). L'appareil analytique que l'on utilise est un appareil d'analyse thermique (DuPont 900) avec un dispositif modulaire d'analyse thermique gravimétrique "DuPont 950" (E.I. DuPont Instruments Corp.). On chauffe l'échantillon d'essai à une vitesse de 20°C/mn dans de l'air.

Déformation sous charge : méthode d'essai ASTM D-648

Masse volumique : méthode d'essai ASTM D-1622

Résistance à la flexion : méthode d'essai ASTM D-790

Module en flexion : méthode d'essai ASTM D-790

Résistance à l'impact : on effectue l'essai sur un appareil Gardner d'essai de résistance à un impact léger variable, modèle "IG-115" (Gardner Laboratory Inc., 5521 Landy Lane, Bethesda, Maryland, Etats-Unis d'Amérique), selon le mode opératoire suivant : on soumet 15 à 25 échantillons représentatifs de chaque mousse soumise à l'essai, mesurant 5 cm de long sur 1,27 cm de large et 2,5 cm d'épaisseur, et comprenant une surface

de peau au-dessus et au-dessous, à un impact en laissant tomber sur une surface de peau, à partir de hauteurs variables, une tige en acier à extrémité ronde pesant 0,9 kg. On enregistre comme une défaillance le développement d'une craquelure due à 5 la contrainte exercée à la surface ou sur la couche de peau. La valeur numérique en kgm, indiquée comme étant la résistance d'une mousse donnée à l'impact, représente la hauteur moyenne correspondant à une rupture ou une défaillance et cette valeur est calculée par la technique statistique de Bruceton Staircase 10 (voir le rapport n° 101.1 R, SRG-P, n° 40, de "the Applied Mathematics Panel of the National Defense Research Committee" (Groupe des mathématiques appliquées du Comité de Recherches sur la Défense Navale ; Juillet 1944) ; O.R. Weaver, Materials Research and Standards, volume 6, n° 6, pages 285-292 (Juin 15 1966 ; Recherches sur les matériaux et normes)).

Exemple 1.

On prépare une mousse de polyisocyanurate rigide à peau solidaire, en utilisant les proportions et ingrédients suivants pour constituer cette mousse :

	<u>Constituant A :</u>	<u>Parties</u>
20	Polyol ⁽¹⁾	38 (0,3 équivalent)
	"Thanol TE-300" ⁽²⁾	40 (0,04 équivalent)
	Catalyseur ⁽³⁾	3
	"Isotron F-11-B" ⁽⁴⁾	25
25	Noir de vérone	4
	<u>Constituant B :</u>	
	"PAPI-135" ⁽⁵⁾	133,5 (1 équivalent)

Notes :

(1) Il s'agit d'un polyol dont la masse de l'équivalent est 30 égale à 133 et qui présente une fonctionnalité moyenne de 5,25 ; c'est un mélange de (i) un produit d'addition de l'oxyde de propylène et d'un mélange de polyphénol-polyamines à pont méthylénique que l'on obtient par la condensation de l'aniline et du formaldéhyde en milieu acide, et (ii) un produit d'addition du 35 glycérol et de l'oxyde de propylène ; ce polyol est préparé selon le procédé de l'exemple 68 du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 423 344 précité.

(2) C'est un polyéther-triol, qui est un produit d'addition de l'oxyde de propylène et du triméthylolpropane, coiffé par de l'oxyde d'éthylène ; la masse de l'équivalent est égale à 1000 environ ; c'est un produit de Jefferson Chemical Co., Houston, 5 Texas (Etats-Unis d'Amérique). Voir le bulletin du 2 mars 1964.

(3) Le catalyseur est de la N,N',N"-tris(diméthylaminopropyl)-hexahydrotriazine symétrique.

(4) Trichlorofluorométhane stabilisé ; Pennsalt Chemical Corporation, Philadelphie, Pennsylvanie (Etats-Unis d'Amérique).

10 (5) Polyméthylène-polyisocyanate de polyphényle ; masse de l'équivalent : 135 ; contient environ 50 % en poids de méthylène-bis(isocyanate de phényle) ; The Upjohn Company, Kalamazoo, Michigan (Etats-Unis d'Amérique) ; voir le bulletin n° CD-1041 de Juin 1971.

15 On mélange dans un seau les ingrédients du constituant A et on leur ajoute ensuite le constituant B en utilisant un mélangeur à grande vitesse (du type perceuse à colonne). On pré-chauffe à 51°C environ un moule d'aluminium (20 cm x 20 cm x 2,5 cm) et l'on y introduit environ 475 g du mélange générateur de la mousse. On ferme le moule et le moussage se produit en 1 minute environ. On démoule la mousse 15 minutes environ après le remplissage du moule et l'on fait durcir cette mousse à la température ambiante (25°C environ) durant 7 jours environ. La mousse a une excellente surface de peau ; elle ne comporte ni bulles ni soufflures et elle présente dans sa partie centrale de fines cellules uniformes. On identifie la mousse ainsi préparée comme étant la "mousse A", dont on indique au tableau I ci-après les propriétés mécaniques et thermiques.

20 A titre comparatif, on prépare une seconde mousse, que l'on identifie comme étant la "mousse B". On effectue cette préparation en suivant le même mode opératoire que ci-dessus, sauf que l'on n'utilise pas de "Thanol TE-3000" et que l'on augmente de 40 parties la proportion du polyol⁽¹⁾ pour obtenir un total de 78 parties du polyol⁽¹⁾. On diminue de 3 à 2 25 parties la proportion du catalyseur pour préparer la mousse B afin de compenser la plus grande réactivité du polyol⁽¹⁾ par

rapport à "Thanol TE-3000". Les propriétés physiques de la mousse B résultante sont également présentées au tableau I ci-après.

TABLEAU I

		<u>Mousse</u>	
		<u>A</u>	<u>B</u>
5	Masse volumique, g/cm ³		
	Masse volumique globale	0,49	0,41
	Partie centrale	0,35	0,32
	Peau	1,14	1,11
10	Epaisseur de la peau, mm	1,5	1,25
	Résistance à l'impact, kgm	0,345	0,055
	Déformation sous charge (18,48 kg/cm ²), °C		
	Au début	32	43
15	0,005	50	55
	0,010	56	60
	Température de transition vitreuse, °C (*)	93	96
	Résistance à la flexion, kg/cm ²	154	84
20	Module de flexion, kg/cm ²	9680	8260

*La température de transition vitreuse a été déterminée par analyse thermique différentielle.

Il ressort des résultats ci-dessus que, par comparaison avec la mousse B, la mousse A présente une résistance à l'impact et une résistance à la flexion nettement améliorées.

Exemple 2.

On prépare une série de mousses de polyisocyanurates rigides à peau solidaire, en utilisant les proportions des ingrédients suivants de la mousse :

TABLEAU II-A

		<u>Mousse</u>				
		<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>
<u>Composants A</u>		<u>Parties</u>				
5	Polyol ⁽¹⁾	38	38	38	38	38
	"Voranol CP-3001" ⁽²⁾	--	20	40	60	80
	Catalyseur ⁽³⁾	2,5	2,5	2,5	2,6	2,7
	"DC-193", surfactif ⁽⁴⁾	1	1	1	1	1
	"Isotron F-11-B" ⁽⁵⁾	25	25	25	25	25
10	<u>Composant B</u>					
	PAPI-135 ⁽⁶⁾	134	134	134	134	134

Notes :

(1) Le polyol⁽¹⁾ est le même que celui utilisé dans l'exemple 1 ci-dessus.

(2) C'est un polyéther-triol qui est un produit d'addition de l'oxyde de propylène et du glycérol ; la masse de l'équivalent est égale à 1000 environ ; l'indice d'hydroxyle se situe entre 54,3 et 62,3 ; Dow Chemical Co., Midland, Michigan, (Etats-Unis d'Amérique) ; voir "Vorane Bulletins VF-4" et "V-4" de Septembre 1960.

(3) Le catalyseur est de la N,N',N"-tris(diméthylaminopropyl)-hexahydrotriazine symétrique.

(4) C'est un surfactif de type organosilicone, produit par Dow Chemical Co. ; voir le bulletin n° 05-146 d'Août 1968.

(5) Voir à l'exemple 1.

(6) Voir à l'exemple 1.

On mélange dans un pot les ingrédients du constituant A et on leur incorpore ensuite le constituant B en utilisant un malaxeur à grande vitesse (de type perceuse à colonne). On préchauffe jusqu'à une température d'environ 49°C un moule d'aluminium (20 cm x 20 cm x 2,5 cm) et l'on y introduit ensuite 500 g environ du mélange générateur de la mousse. On ferme ensuite le moule, et le moussage est achevé en 1 minute environ. Au bout de 15 minutes environ après le garnissage du moule, on démoule la mousse et on la fait durcir à une tempéra-

ture d'environ 65°-71°C durant 16 heures. On trouve que la mousse présente une excellente surface de peau, elle ne comporte ni bulle ni soufflure et elle possède de fines cellules uniformes dans sa partie centrale.

5 On trouve que les mousses produites comme décrit ci-dessus ont les propriétés physiques indiquées au tableau II-B suivant.

TABLEAU II-B

	C	D	E	F	G
10 Masse volumique, g/cm ³					
Masse volumique globale	0,44	0,465	0,459	0,475	0,482
Partie centrale	0,304	0,301	0,285	0,339	0,299
Résistance à l'impact, kgm	0,041	0,069	0,167	0,167	0,193

15 Il ressort des résultats ci-dessus que l'introduction du polyéther-triol a produit une nette amélioration de la résistance des mousses E, F et G à l'impact, par comparaison avec la résistance des mousses C et D.

Exemple 3.

20 On prépare une série de mousses de polyisocyanurate à peau solidaire en répétant le mode opératoire de l'exemple 2, sauf que l'on remplace le polyéther-triol de cet exemple 2 ("Voranol CP-3001") par des polyéther-triols ayant diverses masses d'équivalent et des teneurs diverses en groupes hydroxyle primaires. On maintient constamment à une proportion de 40 parties en poids la proportion du triol que l'on utilise dans cette série. Il est nécessaire d'ajuster la proportion du catalyseur que l'on utilise afin de compenser la variation de la réactivité des triols. Le tableau III-A ci-après indique les triols que l'on utilise et la proportion du catalyseur mise en oeuvre :

TABLEAU III-A

		Mousse						
		H	I	J	K	L	M	N
	Polyéther-triol	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	--
5	Masse de l'équivalent	93	341	1000	1000	1920	2100	--
	Pourcentage de groupes hydroxyle primaire	100	0	0	50	0	50	--
	Proportion de catalyseur que l'on utilise		2,0	2,0	2,5	2,5	2,7	2,5
10	Notes :							
	(1)	"Isonol 93", produit d'addition de l'oxyde d'éthylène et du triméthylolpropane ; masse approximative de l'équivalent : 93 ; The Upjohn Company, voir le bulletin du 6 février 1968.						
15	(2)	"Niax LG-168", produit d'addition de l'oxyde de propylène et de la glycérine ; masse approximative de l'équivalent : 341 ; Union Carbide Corporation, New York (Etats-Unis d'Amérique) ; voir le bulletin F-40613, 1961.						
20	(3)	"Niax LG-56", produit d'addition de l'oxyde de propylène et de la glycérine ; masse approximative de l'équivalent : 1000 ; Union Carbide Corporation.						
	(4)	"Voranol CP-3001", Dow Chemical Corp.						
	(5)	"Niax LHT-28", produit d'addition de l'oxyde de propylène et de la glycérine ; masse approximative de l'équivalent : 1920 ; Union Carbide Corp.						
25	(6)	"Thanol SF-6500" ; triol coiffé par de l'oxyde d'éthylène et qui est un produit d'addition de l'oxyde de propylène et du glycérol ; Jefferson Chem.						

Les mousses H, I et L ne sont pas des mousses selon la présente invention, puisque les polyéther-triols sortent de la gamme des triols utilisés dans la présente invention. Mais ces mousses montrent à titre comparatif l'amélioration que l'on obtient dans les mousses selon l'invention. La mousse N est un produit témoin, préparé de la même façon que les mousses H à M, mais sans incorporation du polyéther-triol. Le tableau III-B montre les propriétés physiques que l'on trouve lors des essais des mousses :

TABLEAU III-B

		<u>Mousse</u>						
		H*	I	J	K	L	M	N**
5	Massé volumique, g/cm ³							
	Massé globale	0,454	0,482	0,505	0,486	0,494	0,503	0,425
	Partie centrale	-	0,372	0,354	0,34	0,45	0,374	0,306
10	Epaisseur de la peau, mm	-	1,25	1,50	1,50	1	1,50	2
	Résistance à l'im- pact, (kgm)	-	***	0,22	0,14	0,02	0,15	0,05
	Déformation sous charge (18,48 kg/cm ²), °C							
15	Au début	-	48	43	40	35	53	--
	0,005	-	56	59	59	49	67	--
	0,010	-	62	60	71	60	75	--
20	Temp. de transition vitreuse, °C	-	99	94	95	94	92	--
	Analyse thermique gra- vimétrique de la peau; % de perte de poids, à :							
	200°C				3		2	3
	300°C				15		14	18
25	400°C				34		34	38
	500°C				60		63	58
	600°C				83		84	80
	40 % de perte de poids à (°C)				425		430	420
30	50 % de perte de poids à (°C)				450		440	475
	% de perte de poids de la partie centrale, à							
	200°C				6		2	4
35	300°C				19		7	15
	400°C				36		25	29
	500°C				50		46	45
	600°C				76		77	80
40	50 % de perte de poids, à (°C)				500		525	525

Notes :

*La mousse est fragile ; elle se fend lors du démoulage. Aucun essai n'est possible.

5 **La mousse présente des fentes internes. On ne dispose pas d'échantillons ayant des dimensions suffisantes pour les essais complets.

***La mousse se fend pour un impact inférieur à 0,02 kgm.

Cet exemple montre l'amélioration de la résistance à l'impact, sans perte importante de la stabilité thermique, que 10 l'on obtient dans les mousse améliorées J, K et M selon l'invention, par comparaison avec le cas de la mousse N qui ne contient pas de polyéther-triol et avec le cas des mousse H, I et L qui contiennent des polyéther-triols n'entrant pas dans la gamme des triols utilisés selon la présente invention.

15 Exemple 4.

On prépare une série de mousse de polyisocyanurates à peau solidaire en répétant le mode opératoire de l'exemple 2, sauf que l'on remplace le polyéther-triol ("Voranol CP-3001") de l'exemple 2 par divers polyéther-diols ayant diverses masses d'équivalents. On maintient à 40 parties en poids pour toute la série la proportion du diol. Il est nécessaire de compenser la différence des réactivités des diols en ajustant les proportions du catalyseur que l'on utilise. Le tableau IV-A ci-après montre les diols que l'on utilise et la proportion du catalyseur mis en œuvre :

TABLEAU IV-AMousse

	O	P	Q	R	S	T
Polyéther-diol	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	--
30 Masse de l'équivalent	510	997	1000	1470	1550	--
Proportion du catalyseur (parties en poids)	2,3	2,5	2,0	2,5	2,5	2,5

Notes :

35 (1) "Polypropylène-glycol 1025", Union Carbide Corp.

(2) "Pluronic L-61", Wyandotte Chemicals, Wyandotte, Michigan

(Etats-Unis d'Amérique). Il a été indiqué que la série des polyols "Pluronic" de Wyandotte est formée de copolymères difonctionnels à blocs ou séquences polyoxyalkylènes comportant des groupes hydroxyle terminaux. Il a été indiqué que les polyols de cette série présentent des différences de masse moléculaire et de pourcentage des groupes hydroxyle primaires.

(3) "Pluronic L-44", Wyandotte.

(4) "Pluronic L-81", Wyandotte.

(5) "Niax PPG-3025", polypropylène-glycol de masse moléculaire moyenne 3000 ; Union Carbide Corp.

Le tableau IV-B ci-après montre les propriétés physiques trouvées lors des essais des mousse ainsi produites. La mousse O utilise un diol sortant du cadre de la présente invention et elle ne constitue pas une mousse selon l'invention, mais elle illustre, à titre comparatif, l'amélioration que l'on trouve dans les mousse selon l'invention. La mousse T est un témoin, préparé de la même façon que les mousse O à S, mais qui ne comporte pas le polyéther-diol.

TABLEAU IV-B

Mousse

		O*	P	Q	R	S	T**
5	Massé volumique, g/cm ³						
	Massé volumi- que globale	--	0,498	0,494	0,504	0,521	0,425
	Partie centrale	--	0,362	0,303	0,317	0,358	0,306
10	Epaisseur de la peau, mm	--	1,13	1,5	1,25	1,75	2
	Résistance à l'im- pact, kgm	--	0,166	0,14	0,207	0,179	0,055
	Résistance à la flexion, kg/cm ²	--	134,4	140,7	158,2	120,2	---
15	Déformation sous une charge (18,48 kg/cm ²); °C						
	Au début	--	35	29	37	39	---
	0,005	--	54	58	58	63	---
20	0,010	--	64	64	68	70	---
	Temp. de transition vitreuse, °C	--	99	101	100	98	---
	Analyse thermique gravimétrique						
25	% de perte de poids de la peau à :						
	200°C		2		2	3	
	300°C		16		16	18	
	400°C		36		36	38	
30	500°C		65		60	58	
	600°C		82		81	80	
	40 % de perte de poids à (°C)		415		420	420	
35	50 % de perte de poids à (°C)		445		450	475	
	% de perte de poids de la partie centrale à :						
	200°C		5		3	4	
	300°C		12		12	15	
40	400°C		30		29	29	
	500°C		42		47	45	
	600°C		80		80	80	
45	50 % de perte de poids à à (°C)		545		520	525	

Cet exemple illustre la meilleure résistance à l'impact, sans perte importante de stabilité thermique, que l'on obtient dans les mousses améliorées selon l'invention.

Notes :

5. *Peau boursoufflée ; pas d'essai possible.
- **La mousse présente des fentes internes. On ne dispose pas d'échantillons de dimensions suffisantes pour des essais complets.

REVENDICATIONS

1. Article polymère rigide amélioré, ayant une couche polymère externe microcellulaire continue solidaire d'une partie polymère cellulaire centrale et faisant corps avec celle-ci dans lequel le motif récurrent majeur du polymère est un fragment isocyanurate, cet article ayant été préparé par la mise ensemble dans un moule clos, dans des conditions de formation d'une peau solidaire, d'un polyisocyanate aromatique ; d'un catalyseur pour la trimérisation de ce polyisocyanate ; d'un polyol ; et d'un agent polyhalogéné de gonflement ou porophore, l'amélioration étant caractérisée en ce qu'on utilise comme polyol environ 0,1 à environ 0,5 équivalent, par équivalent de polyisocyanate, d'un mélange comprenant (i) environ 5 % à environ 60 % en poids d'un polyol comportant 2 à 8 groupes hydroxyle, inclusivement, par molécule, et présentant une masse d'équivalent comprise entre environ 30 et environ 200 ; et (ii) environ 40 % à environ 95 % en poids d'un polyéther-polyol choisi parmi les polyéther-diols ayant une masse d'équivalent comprise entre environ 750 et environ 2100, les polyéther-triols ayant une masse d'équivalent comprise entre environ 750 et environ 1500 et les polyéther-triols ayant une masse d'équivalent comprise entre environ 1500 et environ 2100, au moins 50 % environ des groupes hydroxyle présents dans ce dernier cas étant des groupes hydroxyle primaires.
2. Article polymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyisocyanate est un polyméthylène-poly(isocyanate de phényle).
3. Article polymère selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la proportion du polyol que l'on utilise représente environ 0,2 à environ 0,4 équivalent, et notamment environ 0,3 à environ 0,4 équivalent, par équivalent de polyisocyanate.
4. Article polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polyol est un mélange d'environ 35 % à environ 60 % en poids du polyol (i) avec environ 40 % à environ 65 % en poids du polyol (ii).

5. Article polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le polyol (i) est un mélange de : (a) un produit d'addition de type polyol que l'on obtient en mélangeant dans des conditions d'hydroxyalkylation 5 2 à 5 moles d'un oxyde d'alkylène avec 1 équivalent d'amine d'un mélange de polyamines (ce mélange de polyamines contenant de 45 à 70 % en poids de méthylénedianilines, le reste étant des triamines et des polyamines de masse moléculaire supérieure, et ce mélange de polyamines étant formé par la condensation de 10 l'aniline et du formaldéhyde en milieu acide) avec (b) un produit d'addition d'un triol aliphatique et d'un oxyde d'alkylène, ce produit d'addition de type polyol ayant une masse d'équivalent comprise entre environ 75 et environ 200, le mélange présentant un nombre moyen de groupes hydroxyle compris entre 4 15 et 6, inclusivement, et présentant une masse d'équivalent comprise entre environ 85 et environ 200.

6. Article polymère selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polyol (b) est un produit d'addition du glycérol et de l'oxyde de propylène, ce produit d'addition présentant une masse d'équivalent comprise entre environ 75 et environ 200.

7. Article polymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyéther-polyol (ii) est un polyéther-diol ayant une masse d'équivalent comprise entre environ 750 et environ 25 2100 et notamment en ce que le polyéther-polyol (ii) est un polyoxyalkylène-diol ayant une masse d'équivalent comprise entre environ 1000 et environ 1600.

8. Article polymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyéther-polyol (ii) est un polyéther-triol 30 ayant une masse d'équivalent comprise entre environ 750 et environ 1500 et notamment en ce que le polyéther-polyol (ii) est un polyoxyalkylène-triol ayant une masse d'équivalent comprise entre environ 1000 et environ 1500.

9. Article polymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyéther-polyol (ii) est un polyéther-triol 35 ayant une masse d'équivalent comprise entre environ 1500 et environ

2193052

23

viron 2100 et dont 50 % au moins des groupes hydroxyle sont des groupes hydroxyle primaires.